

⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 29 48 095 A 1**

⑳ Aktenzeichen:
㉔ Anmeldetag:
㉕ Offenlegungstag:

P 29 48 095.3
29. 11. 79
19. 6. 81

⑤① Int. Cl. 3:
C 07 C 103/48
C 07 C 103/48
C 07 C 121/86
C 07 C 149/20
C 07 C 149/23
A 01 N 37/18
C 07 D 277/82
A 01 N 43/40
A 01 N 43/54
A 01 N 43/52
A 01 N 43/74

Benördeneigenschaft

⑦① Anmelder:
Hoechst AG, 6230 Frankfurt, DE

⑦② Erfinder:
Bauer, Klaus, Dr., 6054 Rodgau, DE; Bieringer, Hermann,
Dr., 6239 Eppstein, DE; Frisch, Dipl.-Chem. Dr., Gerhard,
6293 Wehrheim, DE; Gorbach, Dipl.-Chem. Dr., Siegbert,
6239 Eppstein, DE; Hartz, Peter, Dr., 6239 Fischbach, DE;
Hörlein, Dipl.-Chem. Dr., Gerhard, 6000 Frankfurt, DE;
Knorr, Dipl.-Chem. Dr., Harald, 8906 Gersthofen, DE

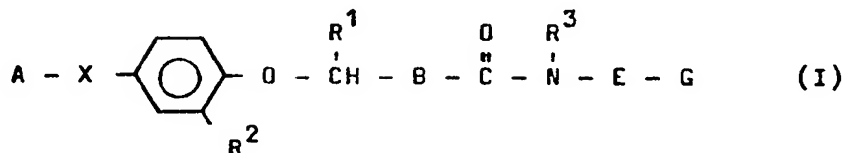
DE 29 48 095 A 1

⑤④ Phenoxialkan- und Phenoxialkencarbonsäuren und deren Derivate, ihre Herstellung und Verwendung

DE 29 48 095 A 1

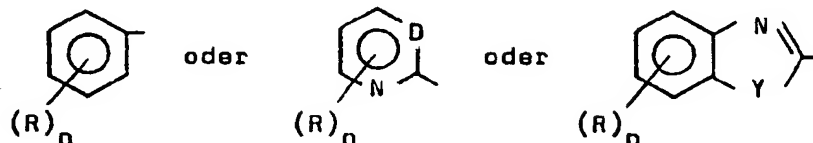
Patentansprüche

1. Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



in welcher

A für einen Rest der Formeln



steht und hierin

R die Bedeutung eines Halogen-, Trifluormethyl-, Cyano-, Nitro-, Halogenmethoxy- oder Methylrestes hat und

n für eine ganze Zahl von 0 bis 3 steht und

D die Bedeutung von =CH- bzw. von =N- hat und

Y für -O-, -S- oder -NCH₃ steht,

X die Bedeutung von -O-, -OCH₂-, -CH₂- hat und

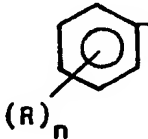
R² für Wasserstoff, einen Halogenrest, einen Trifluormethylrest oder einen Methylrest steht,

R¹ die Bedeutung einer Methyl- oder Methoximethylgruppe hat und

...

130025/0032

ORIGINAL INSPECTED

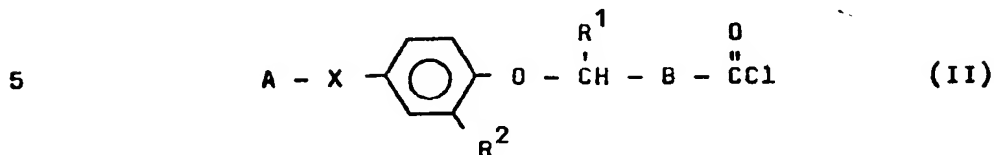
- B für eine direkte Bindung steht, aber auch $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ oder $-\text{CH}=\text{CH}-$ sein kann und
- 5 R^3 die Bedeutung von Wasserstoff bzw. einer 1,3-Propylen-
gruppe hat, welche mit E verknüpft ist, wobei in
diesem Falle E für $=\text{CH}-$ steht, bei $\text{R}^3 = \text{Wasserstoff}$
jedoch
- 10 E eine Alkylenkette mit 1 bis 3 C-Atomen, die gegebenen-
falls durch einen Phenyl-, Benzyl-, Methylthio-,
Aminocarbonyl- oder Guanidylrest und/oder ein- oder
zweifach durch eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen
substituiert sein kann, bedeutet und
- 15 G für eine CN-Gruppe oder eine $-\text{COOR}^4$ -Gruppe, in der
- R^4 die Bedeutung von Wasserstoff oder einer Alkylgruppe
mit 1 bis 4 C-Atomen hat, steht mit der Maßgabe, daß,
falls
- 20 A einen Rest  darstellt und
- 25 X für $-\text{O}-$ oder $-\text{CH}_2-$ steht und
- R^1 Methyl und
- B die direkte Bindung bedeuten sowie
- 30 R^3 für Wasserstoff steht, die Gruppierung

E - G nicht die Bedeutung einer Gruppe der Formel

- 35 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$, $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{CHCOOR}^4 \end{array}$, $-\text{CH}_2\text{COOR}^4$ oder
 $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ | \\ -\text{CHCOOR}^4 \end{array}$, wobei R^4 die Bedeutung von Alkyl mit 1 bis
4 C-Atomen hat.

130025/0032

2. Verfahren zum Herstellen der Verbindungen nach Anspruch 1 durch Umsetzen von Säurechloriden der Formel (II)



10 mit Aminoverbindungen der Formel $\text{HN}-\underset{\underset{\text{R}^3}{|}}{\text{E}}-\text{G},$

dadurch gekennzeichnet, daß

15 zur Herstellung solcher Verbindungen, in denen G = -COOH ist, ein Säurechlorid der Formel (II), in der A, X, R^2 , R^1 und B die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, mit einer Aminosäure der Formel $\text{HN}-\underset{\underset{\text{R}^3}{|}}{\text{E}}-\text{COOH},$ in der R^3 und E

20 die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, im Molverhältnis 1 : 1 bis 1 : 1,2 im Zweiphasensystem Wasser/organisches Lösungsmittel und in Gegenwart von Alkali bei 0 bis 20 °C,

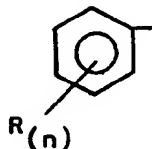
25 zur Herstellung solcher Verbindungen, in denen G = -CN ist, ein Säurechlorid der Formel (II), in der A, X, R^2 , R^1 und B die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, mit einem Aminosäurenitril der Formel $\text{HN}-\underset{\underset{\text{R}^3}{|}}{\text{E}}-\text{CN},$ wobei R^3

30 Wasserstoff und E die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, im Molverhältnis 1 : 1 bis 1,1 : 1 bei Anwesenheit eines inerten Lösungsmittels in Gegenwart der doppelt bis dreifach äquimolaren Menge einer tertiären Base bei 20 bis 100 °C, und

...

zur Herstellung solcher Verbindungen, in denen G = $-\text{COOR}^4$ mit $\text{R}^4 = \text{C}_1$ - bis C_4 -Alkyl ist, mit der Maßgabe, daß, falls der Rest A

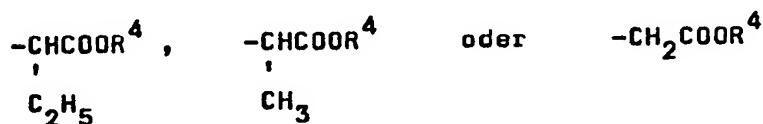
5



10

bedeutet und X für $-\text{O}-$ bzw. $-\text{CH}_2-$ steht und R^1 Methyl, B die direkte Bindung und R^3 Wasserstoff bedeuten, die Gruppierung E-G nicht für einen Rest der Formel

15



mit $\text{R}^4 = \text{C}_1$ -bis C_4 -Alkyl stehen soll,

20

ein Säurechlorid der Formel (II) mit Aminosäureestern der Formel $\text{HN}-\underset{\text{R}^3}{\text{E}}-\text{G}$, in der R^3 , E und G die oben angegebene

25

Bedeutung mit der für E-G einschränkenden Maßgabe haben kann, im Molverhältnis 1 : 2 (oder 1 : 1 + säurebindendes Mittel), in einem inerten organischen Lösungsmittel bei 0 bis 40 °C

umgesetzt wird.

30

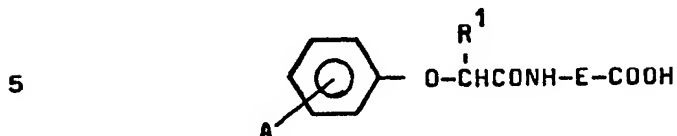
3. Herbizide und fungizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Verbindungen der Formel (I).

...

4. Verwendung der Verbindungen der Formel (I) zur Bekämpfung von Ungräsern.
5. Verwendung der Verbindungen der Formel (I) zur Bekämpfung von Schadpilzen.

Phenoxialkan- und Phenoxialkencarbonsäuren und deren Derivate,
ihre Herstellung und Verwendung

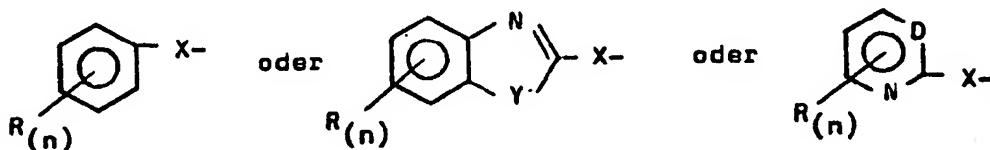
Aminosäurekonjugate von Phenoxycarbonsäuren der Formel



in der A für Wasserstoff und/oder einen Halogenrest und R¹ für
10 Wasserstoff oder gegebenenfalls einen Methylrest steht und E die
Bedeutung einer Methylengruppe hat, welche durch einen Methyl-,
Hydroxymethyl-, Isopropyl-, Mercaptomethyl-, Phenyl-, 4-Hydroxi-
phenyl-, Hydroxiethyl- bzw. Carboxiethylrest substituiert sein
kann, sind in der Literatur als Mittel mit herbiziden Eigenschaf-
15 ten beschrieben worden [Feung, Hamilton und Mumma, J. Agric.
Food Chem., Vol. 25, No. 4 (1977), S. 898].

Es zeigte sich, daß Verbindungen, in denen A durch einen Rest
der Formeln

20



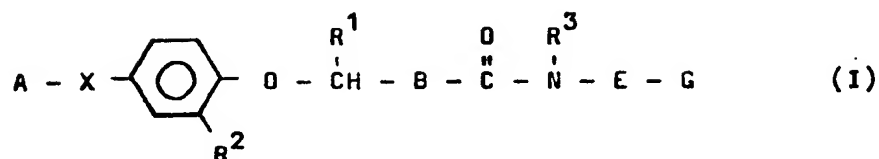
25

in denen X für -O- oder -CH₂- oder -OCH₂- steht und R¹ eine CH₃-
Gruppe ist, eine breiteherbizide Wirkung aufweisen und gute
Verträglichkeiten gegenüber Nutzpflanzen zeigen. Sie sind des
30 weiteren auch als Fungizide verwendbar.

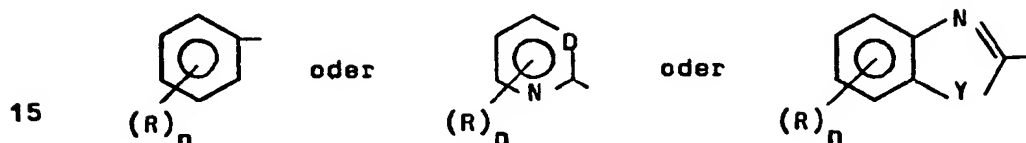
...

Gegenstand der Erfindung sind daher Verbindungen der allgemeinen Formel (I),

5



10 in welcher A für einen Rest der Formeln



steht und hierin

20 R die Bedeutung eines Halogen-, Trifluormethyl-, Cyano-, Nitro-, Halogenmethoxi- oder Methylrestes hat und

n für eine ganze Zahl von 0 bis 3 steht und

25 D die Bedeutung von =CH- bzw. von =N- hat und

Y für -O-, -S- oder -NCH₃ steht,

X die Bedeutung von -O-, -OCH₂-, -CH₂- hat und

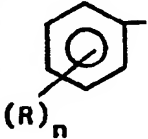
30

R² für Wasserstoff, einen Halogenrest, einen Trifluormethylrest oder einen Methylrest steht,

R¹ die Bedeutung einer Methyl- oder Methoximethylgruppe hat und

35

...

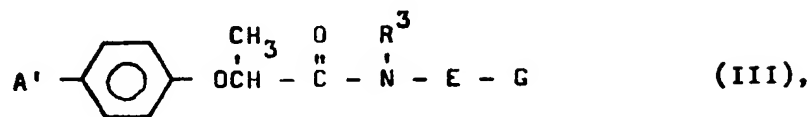
- B für eine direkte Bindung steht, aber auch $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ oder $-\text{CH}=\text{CH}-$ sein kann und
- 5 R^3 die Bedeutung von Wasserstoff bzw. einer 1,3-Propylen-
gruppe hat, welche mit E verknüpft ist, wobei in diesem
Falle E für $=\text{CH}-$ steht, bei $\text{R}^3 = \text{Wasserstoff}$
- 10 E jedoch eine Alkylkette mit 1 bis 3 C-Atomen, die ge-
gebenenfalls durch einen Phenyl-, Benzyl-, Methylthio-,
Aminocarbonyl- oder Guanidylrest und/oder ein- oder zwei-
fach durch eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen substi-
tuiert sein kann, bedeutet und
- 15 G für eine $-\text{CN}-$ Gruppe oder eine $-\text{COOR}^4-$ Gruppe, in der
 R^4 die Bedeutung von Wasserstoff oder einer Alkylgruppe
mit 1 bis 4 C-Atomen hat, steht,
mit der Maßgabe, daß, falls
20 A einen Rest  darstellt und
(R)_n
- X für $-\text{O}-$ oder $-\text{CH}_2-$ steht und
- 25 R^1 Methyl und
- B die direkte Bindung bedeuten sowie
- 30 R^3 für Wasserstoff steht, die Gruppierung
E-G nicht die Bedeutung einer Gruppe der Formel

$$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}, \quad \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{CHCOOR}^4 \end{array}, \quad -\text{CH}_2\text{COOR}^4, \quad \text{oder} \quad \begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ | \\ -\text{CHCOOR}^4 \end{array} \quad \text{hat,}$$
wobei
 R^4 für Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen steht.

...

Von den neuen Verbindungen der Formel (I) sind solche Verbindungen der allgemeinen Formel (III)

5

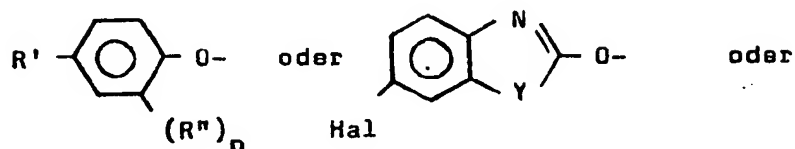


worin

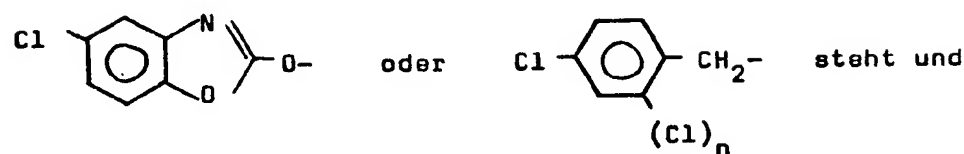
10

A' für einen Rest

15



20



worin

25 R' die Bedeutung eines Trifluormethyl-, Brom- oder Chlorrestes,

R'' die Bedeutung eines Chlor- oder Nitrorestes hat, wobei der Chlorrest besonders bevorzugt ist,

30 n für 0 oder 1 und

Hal für einen Chlor- oder Bromrest steht und

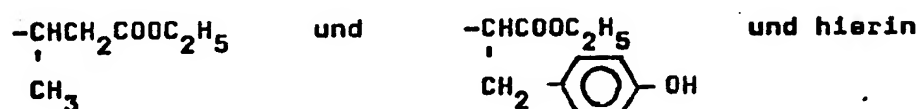
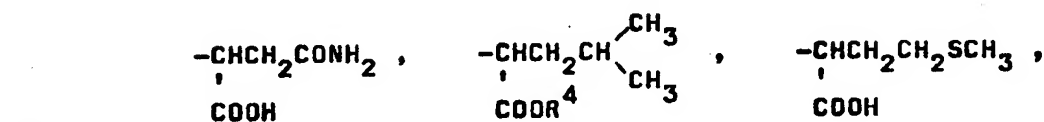
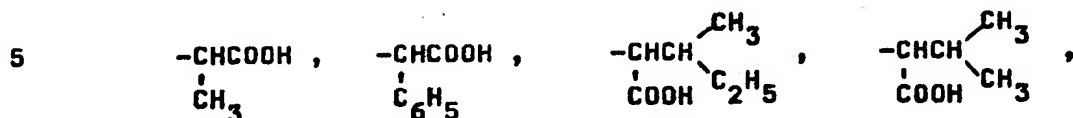
Y die Bedeutung von -O- oder -S- hat und

35

R³ Wasserstoff bedeutet sowie

...

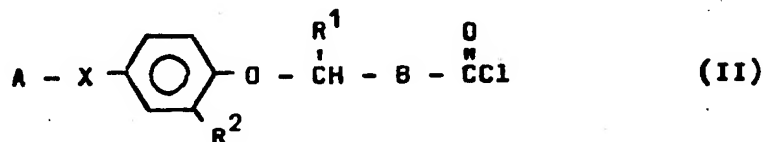
E-G für Reste der Formeln



15 R^4 für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht, bevorzugt.

Die beanspruchten Verbindungen der allgemeinen Formel (I) besitzen ein Asymmetriezentrum am C-Atom der Alkan-(en)-carbonsäure und liegen üblicherweise als Racemate vor. Es ist möglich, diese nach üblichen Methoden, z. B. durch Kristallisation zu trennen bzw. die optischen Antipoden durch gezielte Synthesen unter Einsatz von optisch-aktivem Ausgangsmaterial herzustellen (DE-OS 27 58 002). Daneben können die Verbindungen ein weiteres Asymmetriezentrum im Aminosäureteil aufweisen. Durch Einsatz von optisch aktiven Ausgangsmaterialien erhält man auch hier optisch aktive Endprodukte.

Die Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) mit $G = -\text{COOH}$ erfolgt in der Weise, daß man Säurechloride der Formel (II)



35

...

in der A, X, R¹, R² und B die oben angegebene Bedeutung haben, mit Aminosäuren der Formel



in der R³ und E die bereits angegebene Bedeutung haben, umgesetzt. Man verwendet hierbei pro Mol Säurechlorid 1 bis 1,2 Mol Aminosäure und arbeitet im Zweiphasensystem Wasser/organisches Lösungsmittel und in Gegenwart von Alkali bei 0 bis 20 °C. Das erhaltene Reaktionsgemisch wird sodann mit einer Mineralsäure bis zur Kongoreaktion angesäuert und in bekannter Weise aufgearbeitet.

Will man solche Verbindungen der Formel (I), in denen G = -CN ist, herstellen, so werden die Säurechloride der Formel (II) mit obiger Bedeutung mit Chlorhydraten von Aminosäurenitrilen

15
$$\left[\begin{array}{c} \oplus \\ \text{HN} - \text{E} - \text{CN} \end{array} \right] \text{Cl}^- , \text{ in denen } \text{R}^3 \text{ Wasserstoff ist und E}$$

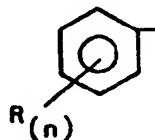
R^3

20 die oben angegebene Bedeutung hat, zur Umsetzung gebracht, wobei äquimolare Mengen bzw. Verbindung (II) mit bis zu 10 % Überschuß in einem inerten Solvens und in Gegenwart der doppelt bis dreifach äquimolaren Menge einer tertiären Base eingesetzt werden und man bei Temperaturen von 20 bis 100, vorzugsweise 40 bis

25 70 °C arbeitet.

Zur Herstellung solcher Verbindungen mit der Formel (I), bei denen G = COOR⁴ ist und R⁴ hierin die Bedeutung einer Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen hat, und A, X, R¹, B, R³ und E die

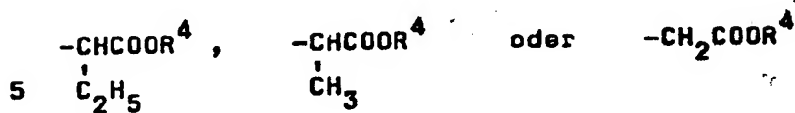
30 oben angegebene Bedeutung haben, mit der Maßgabe, daß, falls der Rest A



bedeutet und X für -O- bzw. für -CH₂- steht und R¹ Methyl,

...

B die direkte Bindung und R^3 Wasserstoff bedeuten, die Gruppierung E-G nicht für einen Rest der Formel



mit R^4 für C_1 bis C_4 -Alkyl stehen soll, setzt man Säurechloride der Formel (II) mit Aminosäureestern der Formel



in der R^3 , E und G die oben angegebene Bedeutung mit der für E-G einschränkenden Maßgabe haben kann, um. Man arbeitet in einem inerten Lösungsmittel bei Temperaturen von 0 bis 40, bevorzugt 0 bis 20 °C und verwendet im allgemeinen äquimolare Mengen Säurechlorid und Aminosäureester in Anwesenheit eines säurebindenden Mittels. Letzteres ist überflüssig, wenn man pro Mol Säurechlorid 2 Mol Aminosäureester einsetzt.

20 Unter wässrigem Alkali versteht man Lösungen von NaOH oder KOH in Wasser, wobei 0,1 bis 2-normale Lösungen, bevorzugt 1-n-Lösungen, zum Einsatz kommen.

25 Mineralsäuren sind bevorzugt HCl oder H_2SO_4 , die mit Wasser verdünnt im Verhältnis 1:2 bis 1:1, bevorzugt 1:1, angewandt werden.

30 Unter inerten Lösungsmitteln werden z. B. Toluol, Xylol, Diäthyläther, Tetrahydrofuran oder Dioxan, aber auch halogenierte Kohlenwasserstoffe wie CH_2Cl_2 , $CHCl_3$, CCl_4 verstanden. Bevorzugt wird Toluol verwendet.

35 Geeignete tertiäre Basen sind beispielsweise Triethylamin und Pyridin. Unter säurebindenden Mitteln werden ebenfalls tertiäre organische Basen, aber auch anorganische Basen wie NaOH, KOH usw. verstanden.

...

Die Herstellung der Ausgangssäurechloride der Formel (II) erfolgt aus den jeweiligen substituierten Phenoxipropionsäuren (DE-OSS 22 23 894, 24 33 067, 26 01 548, 26 40 730, 24 17 487, 25 46 251) beispielsweise durch Umsetzen mit Thionylchlorid in an sich bekannter Weise, z. B. nach der Vorschrift im "Organikum", VEB-Verlag der Wissenschaften.

Typische Säuren sind z. B. 2-[4'-(2",4"-Dichlorbenzyl)-phenoxi]-propionsäure, 2-[4'-(3",5"-Dichlorpyridyl-2"-oxi)-phenoxi]-propionsäure, 2-[4'-(6"-Chlorbenzthiazolyl-2"-oxi)-phenoxi]-propionsäure, 2-[4'-(6"-Brombenzthiazolyl-2"-oxi)-phenoxi]-propionsäure, 2-[4'-(5"-Chlorpyrimidyl-2"-oxi)-phenoxi]-propionsäure, 2-[4'-(6"-Chlorbenzoxazolyl-2"-oxi)-phenoxi]-propionsäure, 2-[4'-(6"-Chlorbenzoxazolyl-2"-methylen)-phenoxi]-propionsäure, 2-[4'-(6"-Chlorbenzthiazolyl-2"-methylen)-phenoxi]-propionsäure, 2-[4'-(2",4"-Dichlorphenoxi)-phenoxi]-propionsäure, 4-[4'-(2",4"-Dichlorphenoxi)-phenoxi]-valeriansäure, 2-[4'-(4"-Chlorphenoxi)-phenoxi]-propionsäure, 2-[4'-(4"-Chlorphenoximethylen)-phenoxi]-propionsäure, 4-[4'-(4"-Trifluormethylphenoxi)-phenoxi]-penten-2-carbonsäure, 2-[4'-(4"-Trifluormethylphenoxi)-phenoxi]-propionsäure, 2-[4'-(5"-Chlorbenzoxazolyl-2"-oxi)-phenoxi]-propionsäure, 4-[4'-(6"-Chlorbenzoxazolyl-2"-oxi)-phenoxi]-valeriansäure, 4-[4'-(4"-Trifluormethylphenoxi)-phenoxi]-valeriansäure, 2-[4'-(2"-Chlor-4"-bromphenoxi)-phenoxi]-propionsäure.

25

Typische Aminosäuren sind z. B.:

Glycin, L-Alanin, DL-Alanin, DL-Phenylglycin, L-Isoleucin, DL-Isoleucin, DL-Valin, L-Methionin, DL-Leucin, 4-Aminobuttersäure, 3-Aminobuttersäure, DL-Aspargin, 2-Aminopropionsäure, Guanidin, L-Prolin usw.

Ester und Aminosäurenitrile (mit $G = \text{COOR}^4$ und CN) sind in Form der Hydrochloride, aus denen sie durch Neutralisation erhalten werden [E. Fischer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34, 433 (1901)], zum Teil im Handel erhältlich.

...

Typische Aminosäureester und -nitrile sind z. B.:

DL-Aminophenylacetonitril, DL-Aminoacetonitril, Glycinmethylester, Glycinester, 3-Aminobuttersäuremethylester, 2-Aminopropionsäureethylester, L-Tyrosinethylester, 4-Aminobuttersäureethylester, L-Leucinmethylester u.a.

Bei der Synthese der neuen Verbindungen wird, wenn man mit einer Aminosäure umsetzt, z. B. in der Weise vorgegangen, daß man die Aminosäure in Alkali löst, diese Lösung auf ca. 5 °C abkühlt und dann langsam unter Rühren eine Lösung des Säurechlorids in einem Inertlösungsmittel, wie z. B. Toluol, zutropft. Man rührt etwa zwei Stunden bei Raumtemperatur, extrahiert dann mit Ether oder Toluol und säuert die abgetrennte, wäßrige Phase mit Salzsäure bis zur Kongoreaktion an. Durch Extraktion erhält man nach dem Abdampfen des Lösungsmittels die gewünschten Verbindungen als Öle oder Feststoffe.

Sollen Aminosäureesternitrile umgesetzt werden, so geht man von den Hydrochloriden aus, setzt aus diesen die Aminoverbindungen frei und läßt mit einer Lösung des Säurechlorids in Toluol reagieren, wobei die freiwerdende HCl entweder durch einen Überschuß der Aminoverbindung oder mittels einer tertiären Base neutralisiert wird. Man rührt dann zwei Stunden nach, extrahiert die Hydrochloride mit Wasser und dampft die Toluolphase nach dem Trocknen im Vakuum ab. Es verbleiben auch hier Feststoffe oder Öle.

Mit den erfindungsgemäßen Substanzen läßt sich ein breites Spektrum wirtschaftlich wichtiger annueller und ausdauernder Ungräser sowohl im Vor- als auch im Nachauflaufverfahren bekämpfen. Dem als Vergleichsmittel herangezogenen strukturverwandten Phenoxipropionyl-DL-alanin sind sie weit überlegen, insbesondere bei der Bekämpfung perennierender Ungräser wie Quecke und Bermudagrass im Voraufbau und bei der Nachauflaufwirkung auf annuelle Schadgräser. Da die neuen Verbindungen für viele monokotyle und dikotyle Kulturpflanzen in den herbizid wirksamen Dosierungen

...

völlig unschädlich sind, können sie somit auch zur Bekämpfung grasartiger Unkräuter in diesen Kulturen eingesetzt werden.

Die Verbindungen sind des weiteren als Fungizide brauchbar. So zeigen sie gegen phytopathogene Pilze eine gute Wirkung, insbesondere gegen *Botrytis cinerea*, *Piricularia oryzae* und *Pythium ultimum*. Auch im technischen Biozid-Bereich wird eine gute fungizide, bakterizide und algizide Wirkung, insbesondere gegen Holz-zerstörende Basidiomyceten und *Bacillus subtilis*, erreicht.

10

Folgende Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung. Die Beispiele 1 bis 3 sind gleichzeitig Muster für drei Verfahrensmethoden (Methode A, Methode B und Methode C), auf welche in der die Beispiele 4 bis 46 enthaltenen Tabelle 2 verwiesen wird. Die biologischen Beispiele zeigen die Verwendbarkeit der neuen Verbindungen als Herbizide und Fungizide.

Beispiel 1 (Arbeitsweise nach Methode A)

20 2-[4'-(2",4"-Dichlorphenoxy)-phenoxy]-propionyl-DL-alanin

8,9 g (0,1 Mol) DL-Alanin und 300 ml 1-n-NaOH (0,3 Mol) werden bei etwa 5 °C vorgelegt und unter Eiskühlung mit einer Lösung von 36,1 g (0,1 Mol) 2-[4'-(2",4"-Dichlorphenoxy)-phenoxy]-propionyl-
25 chlorid in 30 ml Toluol langsam versetzt, wobei die Temperatur 15 °C nicht überschreiten soll. Man rührt zwei Stunden bei Raumtemperatur weiter, extrahiert dann mit Ether und säuert die wäßrige Phase mit HCl (1:1) bis zur Kongoreaktion an. Dann wird die saure Lösung mit Ether mehrfach extrahiert. Die vereinigten
30 Etherextrakte trocknet man mit Na₂SO₄ und entfernt das Lösungsmittel im Vakuum. Es verbleiben 30,4 g Produkt vom Schm. 55 °C.

...

Beispiel 2 (Arbeitsweise nach Methode B)

2-[4'-(3",5"-Dichlorpyridyl-2"-oxi)-phenoxi]-propionyl- β -alaninethylester -----

5

23 g (0,2 Mol) β -Alaninethylester (hergestellt aus β -Alaninethylesterchlorhydrat) in 100 ml Toluol werden bei etwa 5 °C mit einer Lösung von 0,1 Mol 2-[4'-(3",5"-Dichlorpyridyl-2")-phenoxi]-propionylchlorid in 30 ml Toluol so versetzt, daß die Temperatur
10 15 °C nicht überschreitet. Man rührt einige Zeit bei Raumtemperatur nach und trennt dann entweder durch Absaugen vom ausgefallenen Alaninesterchlorhydrat ab und rotiert die Mutterlauge im Vakuum ein, oder aber, man schüttelt mit Wasser aus, trennt die organische Phase ab, trocknet mit Na_2SO_4 und rotiert die organische Phase im Vakuum ab. Es hinterbleiben je 32,4 g Feststoff
15 vom Schmp. 87 °C.

Beispiel 3 (Arbeitsweise nach Methode C)

20 2-[4'-(2"-Chlor-4"-bromphenoxi)-phenoxi]-propionylaminoacetonitril -----

0,1 Mol 2-[4'-(2"-Chlor-4"-bromphenoxi)-phenoxi]-propionsäurechlorid in 30 ml Toluol werden zu 10,2 g (0,11 Mol) Aminoacetonitrilhydrochlorid in 70 ml Toluol gegeben. Dann fügt man 20,4 g
25 (0,2 Mol) Triethylamin zu, hält 2 1/2 Stunden bei 50 °C, kühlt auf 20 °C, filtriert vom Ungelösten ab und verdampft das Lösungsmittel im Vakuum. Der verbliebene Rückstand wird aus CCl_4 umkristallisiert. Ausbeute 7,9 g der gewünschten Verbindung.
Schmp. 116 °C.

30

Beispiele 4 bis 46

Es wurde nach den in den Beispielen 1 bis 3 angegebenen Methoden mit den dortigen Molmengen unter Einsatz der in der nachstehenden
35 Tabelle 1 aufgeführten Ausgangsmaterialien gearbeitet. In der Tabelle 2 ist die Struktur der Verfahrensprodukte und der Schmelz-

...

punkt derselben, die Ausbeute sowie die angewandte Methode dargelegt.

Tabelle 1

5	Bsp. Nr.	2-[]-Propionylchlorid	Aminosäurekomponente
10	4	[4'-(2",4"-Dichlorbenzyl)-phenoxi]-	DL-Aminophenylaceto- nitril
	5	[4'-(3",5"-Dichlorpyridiyl-2"-oxy)-phenoxi]-	Glycinethylester
	6	[4'-(6"-Chlorbenzthiazolyl-2"-oxi)-phenoxi]-	dto.
15	7	dto.	3-Aminobuttersäure- ethylester
	8	[4'-(2",4"-Dichlorphenoxi)-phenoxi]-	2-Alanin
	9	dto.	Glycin
	10	dto.	L-Isoleucin
	11	dto.	DL-Valin
20	12	dto.	DL-Leucin
	13	dto.	DL-Phenylglycin
	14	[4'-(2",4"-Dichlorbenzyl)-phenoxi]-	L-Alanin
	15	dto.	4-Aminobuttersäure
	16	dto.	Glycin
25	17	dto.	DL-Leucin
	18	dto.	DL-Phenylglycin
	19	[4'-(4"-Chlorphenoxi)-phenoxi]-	L-Alanin
	20	dto.	2-Alanin
	21	dto.	Glycin
30	22	dto.	L-Isoleucin
	23	dto.	L-Methionin
	24	dto.	DL-Leucin
	25	dto.	DL-Phenylglycin
	26	[4'-(2"-Chlor-4"-bromphenoxi)-phenoxi]-	DL-Alanin
35	27	dto.	3-Aminobuttersäure
	28	dto.	Glycin

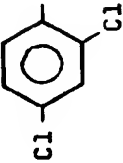
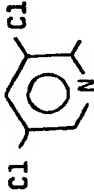
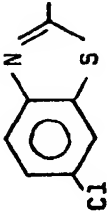
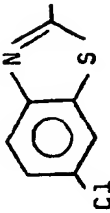
...

Fortsetzung Tabelle 1


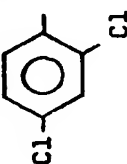
Bsp. Nr.	2-[]-Propionylchlorid	Aminosäurekomponente
5	29 [4'-(2"-Chlor-4"-bromphenoxi)-phenoxi]-	L-Methionin
	30 dto.	DL-Leucin
	31 [4'-(4"-Trifluormethylphenoxi)-phenoxi]-	DL-Alanin
	32 dto.	DL-Asparagin
10	33 dto.	4-Aminobuttersäure
	34 dto.	Glycin
	35 dto.	DL-Leucin
	36 [4'-(3",5"-Dichlorpyridyl-2"-oxi)-phenoxi]-	Glycin
15	37 [4'-(6"-Chlorbenzthiazolyl-2"-oxi)-phenoxi]-	L-Alanin
	38 dto.	DL-Leucin
	39 dto.	2-Alanin
	40 [4'-(2",4"-Dichlorphenoxi)-phenoxi]-	3-Aminobuttersäure-ethylester
20	41 [4'-(2",4"-Dichlorbenzyl)-phenoxi]-	dto.
	42 [4'-(2"-Chlor-4"-bromphenoxi)-phenoxi]-	2-Alaninethylester
	43 dto.	L-Tyrosinethylester
	44 dto.	4-Aminobuttersäure-ethylester
25	45 dto.	L-Leucinmethylester
	46 [4'-(4"-Trifluormethylphenoxi)-phenoxi]-	3-Aminobuttersäure-ethylester

...

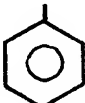
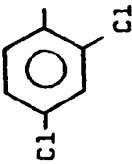
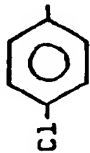
Tabelle 2

Bsp. Nr.	Methode	<div style="text-align: center;"> $\text{A-X} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CONH-E-G}$ </div>					Ausbeute (g)	Fp. oder Re- fraktion (τ) n_D^{40}
		A	X	E	G			
4	C		-CH ₂ -	(DL) >CHC ₆ H ₅	CN		27,3	152
5	B		-O-	-CH ₂ -	-C(=O)OC ₂ H ₅ " 0		23,5	95
6	B		-O-	-CH ₂ -	dto.		6,6	106-13
7	B		-O-	(DL)-CHCH ₂ - CH ₃	dto.		30,4	81

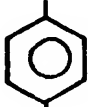
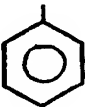
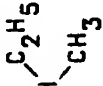
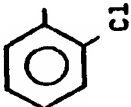
Fortsetzung Tabelle 2

Bsp. Nr.	Methode	A-X-  -OCHCONH-E-G <div>CH₃ O</div>					Ausbeute	Fp. oder Re- fraktion (°) n _D ⁴⁰
		A	X	E	G			
8	A		-O-	-CH ₂ CH ₂ -	COOH	25,9	121-3	
9	A	dto.	-O-	-CH ₂ -	dto.	23,0	Ü1	
10	A	dto.	-O-	(L) >CHCH- <div>C₂H₅ CH₃</div>	dto.	37,0	Ü1	
11	A	dto.	-O-	(L) >CHCH(CH ₃) ₂ .	dto.	15,4	Ü1	
12	A	dto.	-O-	(DL) >CHCH ₂ CH(CH ₃) ₂	dto.	38,2	120-3	
13	A	dto.	-O-	(DL) >CHC ₆ H ₅	dto.	38,2	Ü1	
14	A	dto.	-CH ₂ -	(L) >CHCH ₃	dto.	26,2	Ü1	

Fortsetzung Tabelle 2

Bsp. Nr.	Methode	CH ₃ A-X-  -OCHCONH-E-G				Ausbeute	Fp. oder Re- fraktion n _D ⁴⁰ (τ)
		A	X	E	G		
15	A		-CH ₂ -	-(CH ₂) ₃ -	COOH	39,3	61
16	A	dto.	-CH ₂ -	-CH ₂ -	dto.	31,8	57
17	A	dto.	-CH ₂ -	(DL)>CHCH ₂ CH(CH ₃) ₂	dto.	32,7	61
18	A	dto.	-CH ₂ -	(DL)>CHC ₆ H ₅	dto.	37,1	61
19	A		-O-	(DL)>CHCH ₃	dto.	25,1	61
20	A	dto.	-O-	-(CH ₂) ₂ -	dto.	29,6	102
21	A	dto.	-O-	-CH ₂ -	dto.	27,0	61

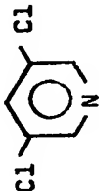
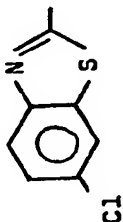
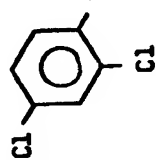
Fortsetzung Tabelle 2

Bsp. Nr.	Methode	A-X-  -OCHCONH-E-G					Ausbeute	Fp. oder Re- fraktion (°C) n _D ⁴⁰
		A	X	E	G			
22	A		-0-	(L)>CHCH- 	COOH		35,0	01
23	A	dto.	-0-	(L)>CHCH ₂ CH ₂ SCCH ₃	dto.		35,5	01
24	A	dto.	-0-	(DL)>CHCH ₂ CH(CH ₃) ₂	dto.		33,6	01
25	A	dto.	-0-	(DL)>CHCH ₂ CH ₂ SCCH ₃	dto.		36,8	130-6
26	A		-0-	(DL)>CHCH ₂ CH ₂ SCCH ₃	dto.		33,3	01
27	A	dto.	-0-	-(CH ₂) ₃	dto.		34,7	90-7
28	A	dto.	-0-	-CH ₂ -	dto.		37,7	58

Fortsetzung Tabelle 2

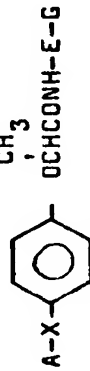
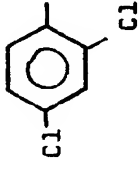
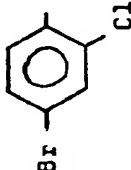
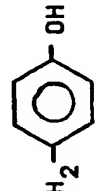

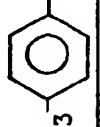
Bsp. Nr.	Methode	<div><div><div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div><div></div></div><div><div></div><div></div><div></div></div></div></div></div>				
-------------	---------	--	--	--	--	--

Fortsetzung Tabelle 2

Bsp. Nr.	Methode	<div style="text-align: center;"> CH_3 OCHCONH-E-G </div>					Ausbeute	Fp. oder Re-fraction (°C) n_{40}^D
		A	X	E	G			
36	A		-O-	-CH ₂ -	COOH		32,3	96
37	A		-O-	(L)>CHCH ₃	dto.		34,8	109
38	A	dto.	-O-	(DL)>CHCH ₂ CH(CH ₃) ₂	dto.		27,0	108
39	A	dto.	-O-	-(CH ₂) ₂ -	dto.		33,2	109
40	B		-O-	CH_3 $(\text{DL})-\text{CHCH}_2-$	COOC ₂ H ₅		34,0	1,5510

...

Fortsetzung Tabelle 2

Bsp. Nr.	Methode	<div style="text-align: center;"> CH_3  </div>				Ausbeute (g)	Fp. oder Re-fraktion n_D^{40} (°C)
		A	X	E	G		
41	B		-CH ₂ -	-CH(CH ₃)CH ₂ -	COOC ₂ H ₅	21	1,5452
42	B		-O-	-CH ₂ CH ₂ -	COOC ₂ H ₅	39	Fp: 80 °C
43	B	dto.	-O-		COOC ₂ H ₅	39	Öl
44	B	dto.	-O-	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	COOC ₂ H ₅	30	1,5652
45	B	dto.	-O-		COOCH ₃	32	1,5574
46	B		-O-	-CH(CH ₃)CH ₂ -	COOC ₂ H ₅	31	1,5093

Beispiel 47 (Arbeitsweise nach Methode A)

2-[4'-(4"-Trifluormethylphenoxi)-phenoxi]-propionyl-L-prolin

- 5 11,5 g L-Prolin und 300 ml 1-n-NaOH werden bei 5 °C vorgelegt und unter Kühlung mit einer Lösung von 34,8 g (2-[4'-(4"-Trifluormethylphenoxi)-phenoxi]-propionylchlorid in 30 ml Toluol so langsam versetzt, daß 15 °C nicht überschritten werden. Man rührt zwei Stunden bei Raumtemperatur, ethert aus und säuert die wäßrige
- 10 Phase mit halbkonzentrierter HCl bis zur Kongoreaktion an. Dann ethert man wiederum aus, trocknet die Etherphase mit Na₂SO₄, filtriert und rotiert im Vakuum ab. Es verbleiben 26,1 g Produkt als Öl.

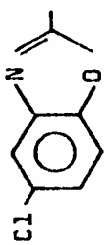
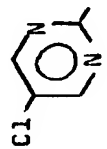
15	Ber.	C	59,7	H	4,7	N	3,3
	Gef.	C	59,6	H	4,7	N	3,2

Beispiele 48 bis 59



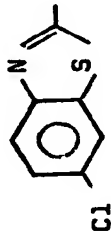
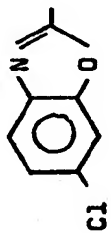
- 20 Analog Beispiele 2 und 47 wurden folgende Verbindungen hergestellt.

...

Tabelle 3

Bsp. Nr.	$ \begin{array}{c} R^1 \quad O \quad R^3 \\ \quad \quad \\ A-X-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}-B-\text{C}-N-E-G \\ \quad \quad \\ R^1 \quad R^2 \quad R^3 \end{array} $					
	A	X	R ¹	B	R ³	E-G
48		-O-	CH ₃	-	H	-CHCH ₂ CONH ₂ COOH
49	dto.	-O-	CH ₃	-	H	-CHCH ₂ CH(CH ₃)CH ₃ COOH
50	dto.	-O-	CH ₃	-	H	-CH ₂ COOH
51	dto.	-O-	CH ₃	-	H	-CH ₂ COOC ₂ H ₅
52	dto.	-O-	CH ₃	-CH ₂ CH ₂ -	H	-CH ₂ COOH
53		-O-	CH ₃	-	H	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ COOH

Fortsetzung Tabelle 3

Bsp. Nr.	$ \begin{array}{c} R^1 \quad O \quad R^3 \\ \quad \\ A-X-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}-\text{B}-\text{C}-\text{N}-\text{E}-\text{G} \\ \quad \\ R^1 \quad R^3 \end{array} $					
	A	X	R ¹	B	R ³	E-G
54		-OCH ₂ -	CH ₃	-	H	-CH ₂ CH ₂ COOC ₂ H ₅
55		-O-	CH ₃	-CH=CH-	H	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ COOH
56	dto.	-O-	CH ₃	-CH=CH-	H	-CH ₂ COOC ₂ H ₅
57	dto.	-O-	CH ₃	-CH ₂ CH ₂ -	H	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CHCOOH} \end{array} $
58		-CH ₂ -	CH ₃	-	H	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH} \end{array} $
59		-CH ₂ -	CH ₃	-	H	-CH ₂ COOH

Beispiel 60

Dieses Beispiel zeigt die herbizide Wirkung der neuen Verbindungen bei einer Voraufbehandlung des Bodens.

- 5 Samen bzw. Rhizome verschiedener annueller und perennierender Ungräser wurden in Töpfe ausgesät und die als benetzbare Pulver oder Emulsionskonzentrat formulierten erfindungsgemäßen Mittel auf die Erdoberfläche gesprüht. Als Vergleichssubstanz diente Phenoxipropionyl-DL-alanin. Nach vier Wochen Standzeit im Gewächshaus wurde die prozentuale Schädigung der Versuchspflanzen im Vergleich zu Unbehandelt visuell bonitiert.

Dabei ergaben sich die in nachstehender Tabelle 4 dargestellten Versuchsergebnisse, welche klar belegen, daß die erfindungsgemäßen Verbindungen gegen viele wirtschaftlich wichtige annuelle Ungräser eine hervorragende herbizide Wirkung aufweisen.

Die in der Tabelle verwendeten Abkürzungen bedeuten:

- 20 AVF = Avena
ALM = Alopecurus
SAL = Setaria
POA = Poa
LOM = Lolium
25 ECG = Echinochloa

Die Dosierung ist als kg Aktivsubstanz pro Hektar angegeben.

Tabelle 4

Verb. nach Bsp. Nr.	Dosierung (kg AS/ha)	% Schädigung bei					
		AVF	ALM	SAL	POA	LOM	ECG
12	2,4	90	90	100	100	100	100
30	2,4	100	100	100	100	100	100
27	2,4	100	100	100	100	100	100
25	2,4	90	100	100	100	100	100
35 5	2,4	100	100	100	100	100	100

...

Fortsetzung Tabelle 4

Verb. nach Bsp. Nr.	Dosierung (kg AS/ha)	% Schädigung bei					
		AVF	ALM	SAL	POA	LOM	ECG
5	6	2,4	90	100	100	90	100
	1	2,4	90	90	100	90	100
	39	2,4	90	100	100	100	100
	38	2,4	98	100	100	100	100
	37	2,4	100	100	100	100	100
10	20	2,4	85	100	100	90	100
	28	2,4	100	100	100	100	100
	34	2,4	100	100	100	100	100
	13	2,4	90	90	100	100	100
	9	2,4	90	95	100	100	100
15	16	2,4	100	100	100	98	100
	15	2,4	100	100	100	100	100
	14	2,4	100	100	100	100	100
	24	2,4	90	98	98	90	98
	21	2,4	95	99	100	90	100
20	22	2,4	95	99	100	100	100
	19	2,4	95	99	100	95	100
	23	2,4	95	100	100	95	100
	42	2,4	95	95	100	95	98
	45	2,4	95	98	100	98	100
25	43	2,4	95	95	100	90	98
	26	2,4	90	98	100	95	100
	44	2,4	90	90	100	98	100
	29	2,4	90	90	100	98	100
	41	2,4	60	98	100	100	98
30	18	2,4	90	98	100	95	99
	17	2,4	90	95	98	98	100
	10	2,4	95	95	98	98	100
	32	2,4	95	100	100	100	100
	47	2,4	90	98	100	98	100

...

Fortsetzung Tabelle 4

Verb. nach Bsp. Nr.	Dosierung (kg AS/ha)	% Schädigung bei					
		AVF	ALM	SAL	POA	LOM	ECG
46	2,4	90	95	100	98	98	100
33	2,4	95	98	100	100	100	100
31	2,4	95	98	100	100	100	100
5 35	2,4	95	99	100	100	100	100
2	2,4	98	100	100	100	100	100
36	2,4	98	100	100	100	100	100
7	2,4	90	98	100	100	100	100
11	2,4	95	100	100	100	100	100
10 40	2,4	90	90	98	98	98	98
8	2,4	90	95	100	98	100	98
Vergleich +)	2,4	40	55	85	95	80	75
	0,6	40	40	80	65	45	50

15 +) Phenoxipropionyl-DL-alanin

Die ausgezeichnete Voraufwirkung gegen schwer bekämpfbare perennierende Schadgräser wie Agropyron repens (AGR) und Cynodon dactylon (CND) zeigte Tabelle 5.

20

Tabelle 5

Verb. nach Bsp. Nr.	Dosierung (kg AS/ha)	% Schädigung bei	
		AGR	CND
25 32	2,4	95	20
47	2,4	90	90
7	2,4	90	100
33	2,4	100	70
30 31	2,4	95	90
35	2,4	100	95

...

Fortsetzung Tabelle 5

	Verb. nach Bsp. Nr.	Dosierung (kg AS/ha)	% Schädigung bei	
			AGR	CND
5	2	2,4	90	90
	36	2,4	95	60
	7	2,4	95	40
	34	2,4	90	90
	16	2,4	90	0
10	37	2,4	90	50
	39	2,4	90	50
	25	2,4	90	90
	5	2,4	90	90
	Vergleich	2,4	0	0

15

Beispiel 61

Dieses Beispiel zeigt den Einsatz erfindungsgemäßer Verbindungen
als Nachauflaufherbizide.

Samen bzw. Rhizome verschiedener einjähriger und mehrjähriger
Schadgräser wurden in Töpfe ausgesät und im Gewächshaus angezogen.
Drei Wochen nach der Aussaat wurden die als Spritzpulver oder
Emulsionskonzentrat formulierten Verbindungen auf die Pflanzen
gesprüht. Nach vierwöchiger Standzeit im Gewächshaus wurde die
prozentuale Schädigung der Versuchspflanzen im Vergleich zu Un-
behandelt optisch bonitiert.

Es zeigte sich, daß die neuen Verbindungen gegen ein breites
Spektrum von Ungräsern hervorragend herbizid wirksam sind. Einige
wiesen auch bei mehrjährigen Schadgräsern eine beachtliche
herbizide Wirkung auf (Tabelle 6).

...

130025/0032

Tabelle 6

	Verb. nach Bsp. Nr.	Dosierung (kg AS/ha)	% Schädigung bei				
			AVF	ALM	SAL	LOM	ECG
5	5	2,4	100	100	95	100	100
	6	2,4	70	100	90	100	100
	39	2,4	90	90	95	100	100
	37	2,4	100	100	60	100	100
10	28	2,4	50	100	100	100	100
	34	2,4	100	95	100	100	100
	16	2,4	60	95	50	50	95
	32	2,4	100	100	100	100	100
	47	2,4	90	100	100	95	100
15	46	2,4	100	100	100	100	100
	33	2,4	100	100	100	100	100
	31	2,4	100	100	100	98	100
	35	2,4	100	100	100	100	100
	17	2,4	50	100	100	60	100
20	11	2,4	30	40	100	70	100
	45	2,4	80	90	100	100	100
	26	2,4	85	100	100	100	100
	29	2,4	60	60	100	80	100
	24	2,4	50	60	80	40	100
25	Vergleich ^{+))}	2,4	25	20	20	0	20

^{+))}
Phenoxipropionyl-DL-alanin

30 Die Nachauflaufwirkung der neuen Verbindungen auf perennierende Ungräser zeigt Tabelle 7.

...

Tabelle 7

5

10

15

Verb. nach Bsp. Nr.	Dosierung (kg AS/ha)	% Schädigung bei	
		AGR	CND
31	2,4	100	90
32	2,4	40	0
33	2,4	60	50
34	2,4	50	80
35	2,4	50	50
39	2,4	70	0
37	2,4	80	0
46	2,4	85	80
Vergleich +)	2,4	20	0

+) Phenoxipropionyl-DL-alanin

Beispiel 62

- 20 Ähnlich wie im Beispiel 40 beschrieben, wurden die erfindungs-
gemäßen Verbindungen im Voraufverfahren hinsichtlich der
Verträglichkeit an Kulturpflanzen geprüft. Die in Tabelle 8
zusammengestellten Versuchsergebnisse zeigen, daß von den dort
genannten Kulturen auch die recht hohe Dosierung von 2,4 kg
25 Aktivsubstanz/ha ohne wesentliche Schäden toleriert wird. Die
Verbindungen können deshalb zur selektiven Unkrautbekämpfung
in Kulturpflanzenbeständen eingesetzt werden.

...

Tabelle 8

	Verb. nach Bsp. Nr.	Dosierung (kg AS/ha)	Schädigung der Kulturpflanzen in %			
			Weizen	Zuckerrüben	Sojabohnen	Baumwolle
5	12	2,4	3	0	0	0
	1	2,4	0	0	0	0
	13	2,4	0	0	0	0
	9	2,4	0	0	0	0
10	25	2,4	0	0	5	0
	20	2,4	0	0	0	0
	5	2,4	65	0	0	0
	30	2,4	5	0	0	0
	27	2,4	0	0	0	0
15	28	2,4	0	0	2	0
	34	2,4	80	0	0	0
	16	2,4	5	0	0	0
	15	2,4	0	5	0	0
	14	2,4	0	0	0	0
20	6	2,4	80	0	5	5
	38	2,4	90	0	0	0
	45	2,4	0	0	0	0
	26	2,4	0	0	0	0
	44	2,4	10	0	0	0
25	29	2,4	10	0	0	0
	32	2,4	100	0	0	5
	47	2,4	100	0	0	0
	7	2,4	80	0	0	0
	39	2,4	90	0	0	0
30	37	2,4	-	0	0	0
	2	2,4	80	0	0	0
	36	2,4	95	5	0	0

...

Beispiel 63

Auch im Nachauflaufverfahren wurden die erfindungsgemäßen Verbindungen nach der in Beispiel 6 angegebenen Methode auf ihre Selektivität an Kulturpflanzen geprüft. Die Versuchsergebnisse (Tabelle 9) zeigen, daß die Kulturpflanzen solche Behandlungen ohne Schädigung tolerieren, d. h. die neuen Verbindungen sind zur selektiven Bekämpfung von Ungräsern im Nachauflaufverfahren ebenfalls brauchbar.

10

Tabelle 9

Verb. nach Bsp. Nr.	Dosierung (kg AS/ha)	Schädigung der Kulturpflanzen in %			
		Weizen	Zuckerrüben	Sojabohnen	Baumwolle
5	2,4	40	5	0	0
6	2,4	100	0	0	5
39	2,4	100	5	0	0
37	2,4	70	0	0	0
28	2,4	0	0	0	0
16	2,4	0	0	0	0
32	2,4	60	0	0	0
45	2,4	0	0	0	0
46	2,4	100	0	0	0
24	2,4	0	0	0	0
29	2,4	0	0	0	0

Beispiel 64

Mycelstücke (\varnothing 0,5 cm) der Pilze *Coniophora puteana* und *Poria monticola* wurden in Petrischalen auf Nährboden (Biomalz-Agar für Pilze) im Zentrum aufgebracht; dem Agar waren zuvor im flüssigen Zustand die neuen Verbindungen in den in Tabelle 10 angegebenen Konzentrationen zugesetzt worden. Acht Tage nach der Beimpfung

...

der Platten wurde der Durchmesser des Pilz-Myceles auf dem Agar ausgemessen und die durch die Präparate hervorgerufene Wachstumshemmung ausgedrückt in %, bezogen auf die Kontrolle (= beimpfter Agar ohne Wirkstoffzusatz = 0 % Hemmung), bestimmt.

5

Tabelle 10

Ver. nach Bsp. Nr.	Pilz	Hemmung von Cp und Pm in % bei ... mg Wirkstoff/Liter Agar			
		100	50	10	5
1	Pm ¹⁾	100	0		
8	Cp ²⁾	100	100	80	50
9	Cp	80	0		
	Pm	100	100	50	50
10	Cp	80	0		
	Pm	80	0		
11	Cp	80	0		
	Pm	80	0		
14	Cp	80	0		
	Pm	80	0		
15	Cp	80	0		
	Pm	100	100	80	50
16	Cp	80	0		
	Pm	80	0		
19	Cp	80	0		
22	Cp	80	0		
	Pm	80	0		

1) *Poria monticola*

2) *Coniophora puteana*

30

Beispiel 65

Jeweils 0,02 ml einer Sporensuspension von *Penicillium funiculosum* wurden wie in Beispiel 64 angegeben auf Nährböden, die die zu testenden Substanzen enthielten, tropfenförmig aufgebracht. Dem Agar waren zuvor im flüssigen Zustand die beanspruchten

...

Verbindungen in den in Tabelle 11 angegebenen Konzentrationen zugesetzt worden. Sechs Tage nach der Beimpfung der Platten wurde der Durchmesser der Pilzkolonien auf dem Agar ausgemessen und die durch die Präparate hervorgerufene Wachstumshemmung ausgedrückt in %, bezogen auf die Kontrolle (= beimpfter Agar ohne Wirkstoffzusatz = 0 % Hemmung), bestimmt.

Tabelle 11

10

Verb. nach Bsp. Nr.	Hemmung in % bei ... mg Wirkstoff/Liter Agar		
	100	50	10
10	100	80	0

15

Beispiel 66

Die Versuche wurden methodisch entsprechend Beispiel 65 durchgeführt. Die beanspruchten Verbindungen wurden hier gegen *Ulocladium consortiale* getestet.

20

Tabelle 12

25

Verb. nach Bsp. Nr.	Hemmung in % bei ... mg Wirkstoff/Liter Agar		
	100	50	10
45	100	80	0

...

Beispiel 67

Jeweils 0,02 ml einer Bakteriensuspension von *Bacillus subtilis* wurden in Petrischalen auf Nährboden (Standard-I-Nähragar für Bakterien) tropfenförmig aufgebracht; dem Agar waren zuvor in flüssigem Zustand die neuen Verbindungen in den in Tabelle 13 angegebenen Konzentrationen zugesetzt worden. Die mit Bakterien beimpften Platten wurden nach vier Tagen wie in Beispiel 64 angegeben ausgewertet.

10

Tabelle 13

Verb. nach Bsp. Nr.	Hemmung in % bei ... mg Wirkstoff/Liter Agar		
	100	50	10
12	100	0	
13	80	0	
15	100	0	
17	100	100	0
18	100	100	0
30	100	90	0
35	90	0	

20

...